

51

Int. Cl. 2:

C 07 C 47/02

C 07 C 45/10

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 27 15 685 A 1

11

Offenlegungsschrift 27 15 685

21

Aktenzeichen:

P 27 15 685.0-42

22

Anmeldetag:

7. 4. 77

43

Offenlegungstag:

13. 10. 77

30

Unionspriorität:

12 13 31

8. 4. 76 USA 674823

11. 3. 77 USA 776934

54

Bezeichnung:

Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Aldehyden durch Hydroformylierung von α -Olefinen

71

Anmelder:

Union Carbide Corp., New York, N.Y. (V.St.A.)

74

Vertreter:

Wirth, P., Dipl.-Ing.; Dannenberg, G.E.M., Dipl.-Ing.;
Schnied Kowarzik, V., Dr.; Weinhold, P., Dr.; Gudel, D., Dr.;
Pat.-Anwälte, 6000 Frankfurt u. 8000 München

72

Erfinder:

Brewester, Everard Anthony Vincent, Tilehurst, Reading,
Berkshire (Großbritannien); Pruett, Roy Lavelle, Charleston,
W.Va. (V.St.A.)

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

DT 27 15 685 A 1

2715685

UCC-10816-1

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Aldehyden durch Hydroformylierung von α -Olefinen mit etwa 2 bis etwa 5 Kohlenstoffatomen, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Flüssigkeitskörper aus einer homogenen Mischung, enthaltend ein Olefin, Aldehydprodukte und höher siedende Aldehydkondensationsprodukte, die kontinuierlich darin gebildet werden, einen löslichen Rhodiumkatalysator, der mit Kohlenmonoxid und einem Triarylphosphin einen Komplex bildet, und mindestens 10 Mol freies Triarylphosphin pro Mol Rhodiummetall, herstellt, dem Flüssigkeitskörper einen gasförmigen Recyclisierungsstrom aus Wasserstoff und dem Olefin zuführt, Ergänzungsmengen an Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Olefin dem Flüssigkeitskörper zuführt, die Temperatur des Flüssigkeitskörpers bei etwa 50 bis etwa 140°C, den Gesamtdruck bei weniger als etwa 28,1 ata (400 psia), den Kohlenmonoxidpartialdruck bei weniger als etwa

709841/1018

ORIGINAL INSPECTED

2715685

3,52 ata (50 psia) und den Wasserstoffpartialdruck bei weniger als etwa 14,1 ata (200 psia) hält, eine Menge einer gasförmigen Mischung aus dem Olefin, Wasserstoff, verdampftem Aldehydprodukt und eine Menge von verdampften Aldehydkondensationsprodukten, die im wesentlichen gleich ihrer Bildungsrate ist, aus dem Flüssigkeitskörper entfernt, wodurch die Größe des Körpers bei einem vorher festgelegten Wert gehalten wird, und das Aldehydprodukt und das Aldehydkondensationsprodukt aus dem gasförmigen Gemisch abtrennt und den gasförmigen Recyc-^{so}lisierungsstrom bildet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als α -Olefin Propylen, Äthylen oder 1-Buten verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man einen gasförmigen Recyclisierungsstrom verwendet, der Wasserstoff, das α -Olefin und Kohlenmonoxid enthält oder daraus besteht.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Triarylphosphin Triphenylphosphin verwendet.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Gesamtdruck von weniger als 24,6 ata (350 psia) anwendet.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Wasserstoff und Kohlenmonoxid in einem Molverhältnis zwischen 3:2 und 20:1 verwendet.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Temperatur von etwa 60 bis etwa 120°C anwendet.

709841/1018

PATENTANWÄLTE

Dipl.-Ing. P. WIRTH · Dr. V. SCHMIED-KOWARZIK

2715685

Dipl.-Ing. G. DANNENBERG · Dr. P. WEINHOLD · Dr. D. GÜDEL

TELEFON: (089) 335024
335025

· 3 ·

SIEGFRIEDSTRASSE 8
8000 MÜNCHEN 40

Case -10816-1

UNION CARBIDE CORPORATION
270 Park Avenue
New York, N.Y. 10017/USA

Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung
von Aldehyden durch Hydroformylierung von
 α -Olefinen

Die Erfindung betrifft die Herstellung von Aldehyden nach dem "Hydroformylierungs"-Verfahren, bei dem ein α -Olefin mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Rhodiumkatalysators hydroformyliert wird.

In J. Falbe, "Carbon Monoxide in Organic Synthesis", Springer-Verlag, New York (1970), ist auf Seite 3 angegeben, daß unter der Hydroformylierung die Umsetzung einer ungesättigten Verbindung (oder einer gesättigten Verbindung, die eine ungesättigte Verbindung liefern kann) mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff unter Bildung eines Aldehyds zu verstehen ist. Dieses Verfahren wird auch als Cxo-Verfahren bezeichnet. Bis vor kurzen wurden alle kommerziellen Hydroformylierungsreaktionen durch Kobaltcarbonyl-Katalysatoren katalysiert. Nach den Angaben von Falbe auf Seite 70 der

709841/1018

oben genannten Literaturstelle folgen mit der einzigen Ausnahme des von der Firma Shell entwickelten Verfahrens alle großtechnisch angewendeten Oxo-Verfahren mehr oder minder dem Verfahren, das von der Firma Ruhrchemie AG, Oberhausen, in Kooperation mit der Firma BASF entwickelt worden ist. Dort ist auch angegeben, daß die vorhandenen Oxo-Anlagen kontinuierlich arbeiten und daß sie im allgemeinen aus den folgenden Abschnitten bestehen:

- 1.) einem Hydroformylierungs-Reaktionsbehälter,
- 2.) einem Katalysatorentfernungsabschnitt,
- 3.) einem Katalysatoraufarbeitungs- und -ergänzungsabschnitt,
- 4.) einem Aldehydestillationsabschnitt,
- 5.) einem Aldehydhydrierungsreaktionsbehälter und
- 6.) einem Alkoholdestillationsabschnitt.

Das Shell-Verfahren unterscheidet sich davon dadurch, daß ein modifizierter Kobaltkatalysator verwendet wird, der hergestellt worden ist durch Kombinieren eines Kobaltsalzes von organischen Säuren, Trialkylphosphinen (z.B. Tributylphosphin) und einem Alkali, wie KOH, in dem Hydroformylierungs-Reaktionsgefäß. Der in situ gebildete $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PR}_3$ -Katalysator ist thermisch stabiler als $\text{HCo}(\text{CO})_4$, so daß der Druck in dem Reaktionsgefäß niedriger sein kann, etwa 100 atm gegenüber 200 bis 300 atm in den anderen Verfahren (vgl. Falbe, Seite 73, der oben angegebenen Literaturstelle).

Obgleich die ersten Oxo-Anlagen für ein heterogenes Reaktionssystem nach der Fischer-Tropsch-Katalyse bestimmt waren, wurde gefunden, daß die Katalyse homogen war (vgl. Falbe, Seite 14, der oben genannten Literaturstelle). Die Abtrennung und Rückgewinnung des Katalysators war deshalb eine wesentliche Stufe in dem Oxo-Verfahren. Dies ist insbesondere der Fall, wenn der Katalysator das Edelmetall Rhodium enthält oder dar-

aus besteht. Wie von Cornils et al in "Hydrocarbon Processing", Juni 1975, Seite 86, angegeben, sind Rh-Verbindungen zwar aktiver als Kobalt, sie sind jedoch viel teurer. Während Kobalt etwa 20 DM/kg kostet, liegen die Kosten für Rhodium zwischen 44 000 und 72 000 DM/kg (nach dem Stand vom September 1974 und Februar 1975). Dies zeigt den spekulativen Charakter des Rhodumpreises. Die Kosten wären ohne Bedeutung, wenn das Rhodium zu 100 % zurückgewonnen werden könnte und es in niedrigen Metallkonzentrationen verwendet werden könnte. Wegen der Unmöglichkeit der wirtschaftlichen Recyclisierung des Rhodiums konnten deshalb nicht-modifizierte Rh-Verbindungen bisher nicht verwendet werden, selbst wenn verzweigt-kettige Aldehyde erwünscht sind oder selbst wenn nur Rh-Salze die Oxo-Reaktion ermöglichen können. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die gewünschten niedrigen Rh-Konzentrationen - von mehreren ppm (ppm steht für "Teile pro Million Teile") bis zu mehreren Hundert ppm, bezogen auf die Olefinbeschickung (Kobalt 0,1 bis zu 1 %, je nach dem angewendeten Verfahren) - eine chemische, thermische oder extraktive Behandlung der das Metallcarbonyl enthaltenden Oxoprodukte noch schwieriger machen. Es gibt daher eine Reihe von speziellen Verfahren für die Entfernung von Rhodiumspuren aus Oxoprodukten (z.B. die Adsorption an Feststoffen mit großer Oberfläche, die destillative Konzentration mit den schweren Endfraktionen der Oxo-synthese, die Behandlung mit Wasserdampf, Halogenen oder Carbonsäuren oder andere). Diese Verfahren machen häufig eine kostspielige Rückgewinnungsstufe für die Konzentration außerhalb der Oxoeinheit erforderlich. Ein Rhodiumverlust von nur 1 ppm pro kg erzeugtem Oxoprodukt verursacht Materialkosten von etwa 0,04 bis zu 0,07 DM/kg (im Vergleich zu 0,02 DM/kg bei Kobaltkatalysatoren).

Cornils et al zeigen auf den Seiten 87, 88 und 90 in der Fig. 9 einen Vorschlag für einen Aufbau einer kommerziellen

Anlage auf Basis eines durch modifiziertes Rhodium katalysierten Oxoverfahrens. Sie geben an, daß der Katalysator aus der Destillationskolonne in das Reaktionsgefäß (nachfolgend als Reaktor bezeichnet) im Kreislauf zurückgeführt werden muß. Wegen der Bildung von schweren Endfraktionen geben Cornils et al auf Seite 88 an, daß eine vollständige Recyclisierung des Rhodiums nur über die "primäre" Recyclisierung 9 zu einer Anreicherung der höher siedenden Komponenten führen würde. Nach den Angaben von Cornils et al auf Seite 88 wird, um dies zu vermeiden, ein Teil des Bodenprodukts der Kolonne 3 kontinuierlich als Austragsstrom abgezogen und in der Kolonne 6 destilliert unter Bildung eines Überkopfproduktes aus "leichten Aldolen". Dort ist auch angegeben, daß dann, wenn eine ausreichende Aktivität vorliegt, die Bodenprodukte, die an diesem Punkte zweimal thermisch behandelt werden, als "sekundärer" Rh-Cyclus 10 in den Reaktor im Kreislauf zurückgeführt werden. Durch die Destillation in der Kolonne 6 werden die mittleren und hochsiedenden Nebenprodukte der Oxosynthese nicht entfernt, letztere deswegen, weil sie nicht von dem überschüssigen Liganden abgetrennt werden können. Die Abtrennung der Rh-Komplexe von den im mittleren Bereich siedenden Komponenten erfolgt in der Kolonne 7, der ein Austragsstrom aus den Bodenprodukten von 6 zugeführt wird. Die Bodenprodukte von 7 werden so oft thermisch behandelt, daß ihr Rhodiumgehalt Oxo-inaktiv ist und in einer äußeren Aufbereitungsstufe 8 aufgearbeitet werden muß. Dieses Rhodium wird als "tertiäre" Rh-Recyclisierung 11 in den Reaktor im Kreislauf zurückgeführt, wobei jedoch der komplex gebundene Ligand und der Überschuß der komplexbildenden Liganden verlorengehen. Die die tertiäre Recyclisierung pro Jahr passierende Rhodiummenge beträgt etwa das Doppelte des ersten Rh, welches das gesamte Oxo-System ausfüllt.

Auf Seite 89 geben Cornils et al an, daß Rhodiumkonzentrationen von 0,1 % zusammen mit den Rhodiummengen, die in den verschiedenen

Recyclisierungs- und Rückgewinnungsstufen in jedem Augenblick vorhanden sind, hohe Kosten für die erste Katalysatorinvestition erfordern. Das Verhältnis zwischen der ersten Katalysator-Investition bei den Kobalt- und modifizierten Rh-Oxoeinheiten beträgt 1:5 (1:3, je nach dem Rh-Preis). Noch wichtiger als die Investition für den ersten Katalysator sind die Rhodiumverluste und die Arbeitsverluste. Im Vergleich zu anderen kommerziellen Verfahren, in denen Edelmetallkatalysatoren verwendet werden, wird ein Rhodiumverlust von 1 mg pro kg der Oxoprodukte als realistisch angesehen. Dies führt zu Materialkosten von etwa 0,04 bis 0,07 DM/kg, je nach dem Rh-Preis. Um die Materialkosten des konventionellen Oxoverfahrens-Katalysators auszugleichen, müssen die Rhodiumverluste auf weniger als 0,3 ppm abnehmen.

Ein Verfahren ähnlich dem von Cornils et al beschriebenen ist in der britischen Patentschrift 1 228 201 angegeben. Bei den in dieser Patentschrift beschriebenen Verfahren ist die Katalysatorrecyclisierung ein kritisches Merkmal des Verfahrens mit Ausnahme der Fälle, in denen der Katalysator in einem Fixbettsystem auf einen festen Träger aufgebracht ist. Wie jedoch bereits früher von J. Falbe angegeben, ist die Reaktion in Wirklichkeit eine homogene Reaktion und beim Aufbringen des Rhodiums auf einen inerten Träger müßte mit beträchtlichen Katalysatorverlusten gerechnet werden.

In der britischen Patentschrift 1 312 076 wird eine andere Technik zur Abtrennung des Katalysators von dem Reaktionsprodukt angewendet. Dies umfaßt die Entfernung eines Überkopf-Dampfproduktstromes (-Gasproduktstromes), aus dem das Aldehydprodukt durch fraktionierte Destillation abgetrennt wird, unter kontinuierlichem Abzug eines flüssigen Stromes, der den komplexen Katalysator, Aldehyd und hochsiedende Rückstände enthält, aus dem Reaktor, wobei der flüssige Strom unter

Reaktionsdruck über die Oberfläche einer Membran in der Weise strömt, daß ein Teil der hochsiedenden Rückstände und der Aldehyde die Membran durchdringen und entfernt werden unter Recyclisierung des Restes des den Katalysator enthaltenden flüssigen Stromes in den Reaktor.

In der vorläufigen britischen Patentanmeldung Nr. 23 678/69 ist angegeben, daß bei der homogenen Katalyse des hier beschriebenen Typs die Entfernung des Katalysators aus den Reaktionsprodukten für die Recyclisierung ein schwieriger Arbeitsgang ist. Es ist darin auch angegeben, daß der Katalysator in dem nach der Destillation der hauptsächlichen Reaktionsprodukte erhaltenen schweren Rückstand auf Kosten eines Katalysatorverlustes im Kreislauf zurückgeführt (recyclisiert) werden kann.

Um die mit der Rückgewinnung des Katalysators aus der Oxo-reaktion verbundenen Schwierigkeiten weiter zu demonstrieren, darf auf die US-Patentschrift 3 539 634 hingewiesen werden, in der das Hindurchleiten der schweren und/oder Bodenfraktionen der abgetrennten Reaktionsprodukte, die den Katalysator enthalten, durch ein inertes Bett, aus dem der Katalysator mit einem Reaktionslösungsmittel extrahiert wird, beschrieben ist. Ein solches Verfahren erfordert die Verwendung eines Lösungsmittels eines Typs, der ein Extraktionsvermögen besitzt, gleichzeitig muß es ein unbegrenztes Extraktionsvermögen haben, um sicherzustellen, daß kein Katalysator verlorengeht.

Es ist auch bereits ein Verfahren zur Herstellung solcher Oxoprodukte durch Hydroformylierung von α -Olefinen mit einem modifizierten Rhodiumkatalysator beschrieben worden, bei dem für alle praktischen Verwendungszwecke Rhodiumkatalysatorverluste über längere Zeiträume hinweg vermieden werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Aldehyden durch Hydroformylierung von α -Olefinen, die 2 bis etwa 5 Kohlenstoffatome enthalten. Es umfaßt die Erzeugung eines Fließkörpers (Flüssigkeitskörpers) aus einer homogenen Mischung, die enthält das Olefin, Kohlenmonoxid und Wasserstoff, die zugeführt werden, Aldehydprodukte und höher siedende Aldehydkondensationsprodukte, die darin kontinuierlich gebildet werden, einen löslichen Rhodiumkatalysator, der mit Kohlenmonoxid und einem Triarylphosphinkomplex gebunden ist. Die Menge an Triarylphosphin in dem Fließkörper (Flüssigkeitskörper) entspricht mindestens 10 Mol pro Mol Rhodiummetall in dem Fließkörper (Flüssigkeitskörper). Dem Fließkörper bzw. Flüssigkeitskörper (nachfolgend meist als Fließkörper bezeichnet) wird ein gasförmiger Recyclisierungsstrom zugeführt, der Wasserstoff und Olefin enthält und dem Fließkörper werden Ergänzungsmengen an Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Olefin zugeführt. Die Temperatur des Fließkörpers wird bei etwa 50 bis etwa 130°C gehalten und der Gesamtdruck wird bei weniger als etwa 28,1 ata (400 psia) gehalten. Der Kohlenmonoxid-Partialdruck in der Reaktion beträgt weniger als etwa 3,52 ata (50 psia) und der Wasserstoff-Partialdruck beträgt weniger als etwa 14,1 ata (200 psia). Aus dem Fließkörper wird ein dampfförmiges (gasförmiges) Gemisch entfernt, das enthält oder besteht aus Olefin, Wasserstoff, verdampften Aldehydprodukten und einer Menge an verdampften Aldehydkondensationsprodukten, die im wesentlichen gleich der Rate ihrer Bildung in dem Fließkörper ist, wodurch die Größe des Fließkörpers (Flüssigkeitskörpers) bei einem vorher festgelegten Wert gehalten wird. Aldehydprodukte und Aldehydkondensationsprodukte werden aus dem dampfförmigen (gasförmigen) Gemisch zurückgewonnen und sie bilden den gasförmigen Recyclisierungsstrom, der dem Fließkörper (Flüssigkeitskörper) zugeführt wird, wie oben angegeben.

In der US-Patentschrift 3 527 809 ist eine bedeutsame Entwicklung in bezug auf die Hydroformylierung von α -Olefinen zur Herstellung von Aldehyden in hohen Ausbeuten, bei tiefen Temperaturen und Drucken und bei einer ausgezeichneten Katalysatorstabilität beschrieben, wobei man dann, wenn das α -Olefin 3 oder mehr Kohlenstoffatome enthält, Aldehydmischungen mit einem hohen Verhältnis zwischen dem n-Isomeren und dem Iso-Isomeren (oder verzweigt-kettigen Isomeren) erhält. In diesem Verfahren werden bestimmte Rhodiumkomplexverbindungen verwendet, die bei einer bestimmten Einstellung der Variablen in Gegenwart von ausgewählten Triorganophosphorliganden die Hydroformylierung von Olefinen mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid auf wirksame Weise katalysieren. Zu den Variablen gehören (1) der Rhodiumkomplexbkatalysator, (2) die Olefinbeschickung, (3) der Triorganophosphorligand und seine Konzentration, (4) ein verhältnismäßig niedriger Temperaturbereich, (5) ein verhältnismäßig niedriger Wasserstoff- und Kohlenmonoxid-Gesamtdruck und (6) eine Begrenzung in bezug auf den Partialdruck des Kohlenmonoxids. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die Variablen der Erfindung gemäß der US-Patentschrift 3 527 809 angewendet und aus den hier beschriebenen Betriebserfahrungen ergibt sich ein enormer Fortschritt, den die Erfindung auf dem Oxo-Gebiet darstellt.

Zu den in der oben genannten US-Patentschrift beschriebenen Katalysatoren gehören Verbindungen, die Rhodium enthalten in komplexer Kombination mit Kohlenmonoxid und Triarylphosphorliganden, insbesondere Triarylphosphinliganden, z.B. Triphenylphosphin (TPP). Eine typische aktive Katalysatorverbindung ist Rhodium-hydridocarbonyltris-(triphenylphosphin), welche die Formel $\text{RhH}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ hat. In dem Verfahren wird ein Überschuß des Triorganophosphorliganden verwendet.

Der aktive Rhodiumkatalysator kann, wie aus der jüngsten Literatur bekannt, vorher hergestellt und dann in das Reaktionsgemisch eingeführt werden oder die aktive Katalysatorverbindung kann in situ während der Hydroformylierungsreaktion hergestellt werden. So kann beispielsweise im letzteren Falle (2,4-Pentandionato)dicarbonylrhodium(I) in das Reaktionsmedium eingeführt werden, in dem es unter den darin herrschenden Betriebsbedingungen mit dem Triorganophosphorliganden, wie z.B. Triphenylphosphin, reagiert unter Bildung eines aktiven Katalysators, wie Rhodiumhydridocarbonyl-tris-(triphenylphosphin).

Wenn in dem Verfahren gemäß der US-Patentschrift 3 527 809 normalerweise flüssige inerte organische Lösungsmittel verwendet werden, die keine Reaktionsprodukte oder Reaktanten in dem Verfahren darstellen, wird die Produktmischung gegebenenfalls entweder bei Raumtemperatur oder bei der gewählten Arbeitstemperatur, beispielsweise bei 80°C, schwach trübe oder es tritt eine merkliche Ausscheidung auf. Die Elementaranalyse zeigt, daß diese Feststoffe (die Trübung oder der Niederschlag) Rhodium enthalten. In einigen Fällen scheint es, daß "polymere" Rhodiumkomplexfeststoffe entstanden sind, und in anderen Fällen ähneln die Feststoffe einer aktiven Form der Rhodiumkomplexverbindungen. Diese Feststoffe können in dem System verlorengehen, z.B. als Niederschlag in kleinen Ritzen (Spalten) oder in

Kegelventilen. Wie oben angegeben, können in einem wirklich wirksamen kommerziellen Oxo-Verfahren Verluste selbst von nur geringen Mengen Rhodium nicht toleriert werden. Ein weiterer Nachteil der Einführung der Rhodiumverbindungen in Form einer Lösung in eine solche äußere organische Flüssigkeit ist der, daß es offensichtlich erforderlich ist, die bei der Reaktion gebildeten sauerstoffhaltigen Produkte von dieser organischen Flüssigkeit abzutrennen. Da bei den Oxoreaktionen Aldehyde und hochsiedende Aldehydkondensationsprodukte entstehen,

die entfernt werden, um die Lösungsmittelkonzentrationen aufrechtzuerhalten, wie oben angegeben, beeinflusst die Entfernung der Kondensationsprodukte durch Destillation das Lösungsmittel, das zum Teil (wenn nicht vollständig) < >, und den darin enthaltenen Rh-Gehalt. (abdestilliert wird) Die anfängliche Einführung einer katalytischen Lösung in von außen zugeführten organischen Flüssigkeiten in die Oxoreaktionszone ist wirksam. Ein solches kommerzielles Oxo-Verfahren erfordert jedoch die kontinuierliche oder intermittierende Einführung von Katalysator, bei dem es sich um frischen Katalysator, um regenerierten Katalysator oder um den in einem Recyclisierungsstrom enthaltenen Katalysator handeln kann. Die Katalysatorverluste sind das Ergebnis dieser Arbeitsweisen.

In den US-Patentanmeldungen Nr. 556 270 und 887 370⁺ sowie in der von der letzteren abgeleiteten britischen Patentschrift 1 338 237 werden die hochsiedenden flüssigen Aldehydkondensationsprodukte als primäres Lösungsmittel für den Katalysator verwendet. Das Ergebnis ist, daß keine Entfernung des Lösungsmittels aus dem Katalysator erforderlich ist mit Ausnahme eines geringen Spülgasstromes, um die Konzentration der Kondensationsprodukte und der Gifte für die Reaktion niedrig zu halten. Als Folge davon wird bei der Hydroformylierung von Olefinen mit 3 oder mehr Kohlenstoffatomen das hohe Verhältnis der Isomerverteilung des Aldehydproduktes von n-Isomerem zu iso-Isomerem über längere Zeiträume hinweg aufrechterhalten und die kontinuierliche Recyclisierung der Rhodiumverbindungen in beträchtlichen Mengen solcher Kondensationsprodukte führt nicht zu einer umfangreichen Ausscheidung des Rhodiums in der einen oder anderen Form. Über längere Betriebszeiträume hinweg war kein erkennbarer Verlust an Katalysatorlebensdauer nachzuweisen. Die Verwendung solcher Kondensationsprodukte als Medien zum Solubilisieren des Rhodiums in Katalysatoren war vorteilhaft, weil dadurch von außen zugeführte organische Flüssig-

⁺(=P2062703.6)

keiten, falls gewünscht, aus der Hydroformylierungszone vollständig ausgeschlossen werden konnten. Die Verwendung eines überschüssigen freien Triorganophosphorliganden in dem Reaktionsmedium, das andere hochsiedende Kondensationsprodukte enthielt, zur Erzielung der in der US-Patentschrift 3 527 809 angegebenen Vorteile, hemmte nicht die Aktivität oder Löslichkeit des Rhodiumkomplexsalzes auch über lange kontinuierliche Betriebszeiträume hinweg. Da diese Kondensationsprodukte in situ gebildet werden, ist die Wirtschaftlichkeit des oben genannten Verfahrens extrem vorteilhaft.

Nach wiederholter Anwendung wurde gefunden, daß die kontinuierliche Recyclisierung der Rhodiumverbindungen, gelöst in den hochsiedenden flüssigen Kondensationsprodukten, Nachteile aufwies. Die konstante Bewegung des Katalysators führte zu einem gewissen Katalysatorverlust; es war ein beträchtliches Katalysatorvolumen erforderlich, weil in dem flüssigen Recyclisierungsstrom stets ein Teil des Katalysators außerhalb des Reaktors war; die Rate der Rückstandsbildung blieb bei beträchtlichen Werten und sie mußten entfernt werden, wodurch die Katalysatorstabilität bei diesen Gelegenheiten beeinflusst wurde; die Steuerung des Kohlenmonoxidgasdruckes war schwierig; die Art der Recyclisierung brachte Wärmeverluste mit sich wegen der konstanten Bewegung der heißen Flüssigkeiten durch das System; und es entwickelte sich die Neigung, daß geringe Sauerstoffverluste auftraten, die sich für das Verfahren als nachteilig erwiesen.

Es wurde festgestellt, daß eine Hydroformylierungsreaktion bei Verwendung eines nicht-flüchtigen Katalysators, wie z.B. Hydridocarbonyltris-(triphenylphosphin)rhodium(I), in der flüssigen Phase auf bequemere Art und mit einer einfacheren Apparatur durchgeführt werden kann, indem man das Aldehydreaktionsprodukt und ihre höher siedenden Kondensationspro-

dukte aus dem den Katalysator enthaltenden Fließkörper (Flüssigkeitskörper) (oder der Lösung) bei der Reaktions-temperatur und dem Reaktionsdruck herausdestillieren läßt durch Herauskondensieren des Aldehydreaktionsproduktes und der Kondensationsprodukte aus dem Abgas aus dem Reaktionsbehälter in einer Produktrückgewinnungszone und durch Recyclisieren der nicht-umgesetzten Ausgangsmaterialien (wie z.B. Kohlenmonoxid, Wasserstoff und/oder α -Olefin) in der Gasphase aus der Produktgewinnungszone in die Reaktionszone. Außerdem ist es durch Recyclisierung des Gases aus der Produktgewinnungszone, gekoppelt mit der Einführung (Ergänzung) der Ausgangsmaterialien in die Reaktionszone in ausreichenden Mengen möglich, bei Verwendung eines C_2 - C_5 -Olefins als α -Olefin-Ausgangsmaterial ein Massengleichgewicht in dem Flüssigkeitskörper in dem Reaktor zu erzielen und dadurch aus der Reaktionszone in einer Rate, die mindestens ebenso hoch ist wie ihre Bildungsrate, praktisch alle höher siedenden Kondensationsprodukte, die aus der Selbstkondensation des Aldehydproduktes resultieren, zu entfernen. Wenn die Gasrecyclisierung nicht ausreicht, würden sich diese Kondensationsprodukte ansonsten in dem Reaktionsbehälter anreichern.

Das den Gegenstand der Erfindung bildende Verfahren zur Herstellung eines aliphatischen Aldehyds mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen ist dadurch gekennzeichnet, daß man ein aliphatisches α -Olefin mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen zusammen mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid bei einer vorgeschriebenen Temperatur und einem vorgeschriebenen Druck durch eine Reaktionszone leitet, die den Katalysator gelöst in dem Flüssigkeitskörper enthält, wobei der Katalysator im wesentlichen nicht-flüchtig ist und wirksam ist bei der Hydroformylierung des α -Olefins, kontinuierlich eine Gasphase aus der Reaktionszone abzieht, die Gasphase in eine Produktabtrennungszone einleitet, ein flüssigen Aldehyd enthaltendes Produkt in der Produktabtrennungszone durch Kondensation aus den gasförmigen nicht-umgesetzten

Ausgangsmaterialien abtrennt und die gasförmigen, nicht-umgesetzten Ausgangsmaterialien aus der Produktabtrennungszone im Kreislauf in die Reaktionszone zurückführt (recyclisiert). Die gasförmigen nicht-umgesetzten Ausgangsmaterialien und die Ergänzungs-Ausgangsmaterialien werden vorzugsweise in einer solchen Rate (Geschwindigkeit) im Kreislauf zurückgeführt, die mindestens ebenso hoch ist wie diejenige, die zur Aufrechterhaltung eines Massengleichgewichtes in der Reaktionszone erforderlich ist.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden α -Olefine mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, verwendet. Solche α -Olefine sind durch eine endständige äthylenische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung charakterisiert, bei der es sich um eine Vinylidengruppe, d.h. um eine Gruppe der Formel $\text{CH}_2=\text{C}<$ oder um eine Vinylgruppe, d.h. um eine Gruppe der Formel $\text{CH}_2=\text{CH}-$, handeln kann. Sie können geradkettig oder verzweigt-kettig sein und sie können Gruppen oder Substituenten enthalten, welche den Verlauf dieses Verfahrens nicht wesentlich stören. Zu beispielhaften α -Olefinen gehören Äthylen, Propylen, 1-Buten, Isobutylen, 2-Methyl-1-buten, 1-Penten und dgl.

Die Reaktion wird zweckmäßig bei einer Temperatur von etwa 50 bis etwa 140°C durchgeführt. Eine Temperatur innerhalb des Bereiches von etwa 60 bis etwa 120°C ist bevorzugt und in der Regel ist es zweckmäßig, bei einer Temperatur von etwa 90 bis etwa 115°C zu arbeiten.

Ein Merkmal der Erfindung sind die niedrigen Gesamtdrucke, die zur Durchführung eines kommerziellen Verfahrens erforderlich sind. Gesamtdrucke von weniger als etwa 28,1 ata (400 psia) und von bis herunter zu 1 Atmosphäre und weniger können unter Erzielung vorteilhafter Ergebnisse angewendet werden. Gesamtdrucke von weniger als 24,6 ata (350 psia) sind bevorzugt.

2715685

Die Reaktion kann bei Drucken innerhalb des Bereiches von etwa 7,03 bis etwa 21,1 ata (100 bis 300 psia) durchgeführt werden.

Der Partialdruck des Kohlenmonoxids ist ein wichtiger Faktor in dem erfindungsgemäßen Verfahren. Es wurde festgestellt, daß dann, wenn die Rhodiumkomplekxkatalysatoren verwendet werden, eine merkliche Abnahme des Isomerenverhältnisses von n-Aldehydprodukt zu Isoaldehydprodukt auftritt, wenn der auf Kohlenmonoxid zurückzuführende Partialdruck sich einem Wert von etwa 75 % des Gesamtgasdruckes ($\text{CO} + \text{H}_2$) nähert. Im allgemeinen ist ein auf Wasserstoff zurückzuführender Partialdruck von 25 bis 95 % und mehr, bezogen auf den Gesamtgasdruck ($\text{CO} + \text{H}_2$), geeignet. Im allgemeinen ist es vorteilhaft, einen Gesamtgasdruck anzuwenden, bei dem der auf Wasserstoff zurückzuführende Partialdruck beträchtlich größer ist als der auf Kohlenmonoxid zurückzuführende Partialdruck, wobei z.B. das Verhältnis Wasser zu Kohlenmonoxid zwischen 3:2 und 100:1 liegt. In der Regel kann dieses Verhältnis etwa 62,5:1 bis etwa 12,5:1 betragen.

Der Partialdruck des α -Olefins in der Reaktionszone kann bis zu etwa 35 % des Gesamtdruckes liegen, vorzugsweise liegt er innerhalb des Bereiches von 10 bis 20 % des Gesamtdruckes.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der CO-Partialdruck in der Regel nicht mehr als etwa 3,52 ata (50 psia), am zweckmäßigsten nicht mehr als etwa 2,46 ata (35 psia). Der bevorzugte Wasserstoffpartialdruck sollte weniger als etwa 14,1 ata (200 psia) betragen. So kann beispielsweise der H_2 -Partialdruck 8,79 ata (125 psia) betragen und der CO-Partialdruck kann innerhalb des Bereiches von 0,14 bis 0,70 ata (2 bis 10 psia) liegen.

709841/1018

Bei dem Katalysator kann es sich um irgendeinen nicht-flüchtigen Katalysator handeln, der wirksam ist in bezug auf die Hydroformylierung von α -Olefinen, im Hinblick auf die bekannten Vorteile von Katalysatoren auf Basis von Rhodium, wie sie in der US-Patentschrift 3 527 809 angegeben sind, sind diese jedoch in einer modifizierten Form der Katalysator der Wahl. Wenn ein C_3 -Olefin oder ein höheres Olefin als Ausgangsmaterial verwendet wird, ist es bevorzugt, einen Katalysator zu wählen, der ein hohes n-/iso-Verhältnis in dem Aldehydproduktgemisch ergibt. Bei der praktischen Durchführung der Erfindung kann die allgemeine Klasse von Rhodiumkatalysatoren, wie sie in der US-Patentschrift 3 527 809 angegeben ist, verwendet werden.

Der bevorzugte erfindungsgemäße Katalysator enthält Rhodium, das komplex gebunden ist mit Kohlenmonoxid und einem Triarylphosphinliganden. Der am meisten bevorzugte Katalysator ist frei von Halogen, wie Chlor, und er enthält Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Triarylphosphin, komplex gebunden mit Rhodiummetall unter Bildung eines in dem oben genannten Flüssigkeitskörper löslichen Katalysators, der unter den Reaktionsbedingungen stabil ist. Beispielhafte Triarylphosphinliganden sind Triphenylphosphin, Trinaphthylphosphin, Tritolylphosphin, Tri-(p-biphenyl)phosphin, Tri-(p-methoxyphenyl)phosphin, Tri-(m-chlorphenyl)phosphin, p-N,N-Dimethylaminophenyl-bis-phenylphosphin und dgl. Triphenylphosphin ist der bevorzugte Ligand. Wie weiter oben angegeben, wird die Reaktion in einem Flüssigkeitskörper durchgeführt, der im Überschuß freies Triarylphosphin enthält.

Rhodium wird vorzugsweise in Form eines vorher hergestellten Katalysators, z.B. in Form eines stabilen, kristallinen Feststoffes, in Form von Rhodium-hydridocarbonyl-tris-(triphenylphosphin), $RhH(CO)-(PPh_3)_3$, in den Flüssigkeitskörper eingeführt. Das Rhodium kann auch in Form einer Vorläuferverbindung,

die in situ in den Katalysator umgewandelt wird, in den Flüssigkeitskörper eingeführt werden. Beispiele für solche Vorläuferverbindungen sind Rhodiumcarbonyltriphenylphosphinacetylacetonat, Rh_2O_3 , $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ und Rhodiumdicarbonylacetylacetonat. Sowohl die Katalysatorverbindungen, die aktive Verbindungen in dem Reaktionsmedium ergeben, als auch ihre Herstellung sind an sich bekannt (vgl. z.B. Brown et al, "Journal of the Chemical Society" 1970, Seiten 2753-2764).

In absoluten Werten kann die Rhodiumkonzentration in dem Flüssigkeitskörper innerhalb des Bereiches von etwa 25 bis etwa 1200 ppm Rhodium, berechnet als freies Metall, vorliegen und das Triarylphosphin liegt innerhalb des Bereiches von etwa 0,5 bis etwa 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Reaktionsmischung, und in einer Menge vor, die ausreicht, um mindestens 10 Mol freies Triarylphosphin pro Mol Rhodium zu ergeben.

Die Bedeutung des freien Liganden geht aus der US-Patentschrift 3 527 809, supra, der britischen Patentschrift 1 338 225 und Brown et al, supra, Seiten 2759 und 2761, hervor.

Im allgemeinen hängt die optimale Katalysatorkonzentration von der Konzentration des α -Olefins, wie z.B. Propylen, ab. Je höher die Propylenkonzentration ist, um so niedriger ist in der Regel die Katalysatorkonzentration, die angewendet werden kann, um eine gute Umwandlungsrate in Aldehydprodukte bei einer gegebenen Reaktorgröße zu erzielen. Bei Berücksichtigung der Tatsache, daß die Partialdrucke und die Konzentration voneinander abhängen, führt die Anwendung eines höheren Propylenpartialdruckes zu einem erhöhten Mengenanteil an Propylen in dem "Abgas" aus dem Flüssigkeitskörper. Da es erforderlich sein kann, einen Teil des Gasstromes aus der Produktgewinnungszone herauszuspülen, bevor er in den Flüssigkeitskörper im Kreislauf zurückgeführt wird, um einen Teil des Propans, das darin

vorhanden sein kann, zu entfernen, geht um so mehr Propylen in dem Propanspülgasstrom verloren, je höher der Propylengehalt des "Abgases" ist. Es ist deshalb erforderlich, den wirtschaftlichen Wert des Propylenverlustes in dem Propanspülgasstrom gegen die Kapitaleinsparungen aufzuwiegen, die mit der niedrigeren Katalysatorkonzentration verbunden sind.

Ein unvorhergesehener Vorteil dieses durch modifiziertes Rh katalysierten Verfahrens besteht darin, daß bei der Hydroformylierung von Äthylen kein Diäthylketon in meßbaren Mengen gebildet wird, während bei allen mit Co katalysierten Verfahren beträchtliche Mengen an Diäthylketon gebildet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise unter Verwendung einer flüssigen Phase in der Reaktionszone durchgeführt, die einen der oben genannten Rhodiumkomplexe katalysatoren und als Lösungsmittel dafür höher siedende flüssige Aldehydkondensationsprodukte (wie nachfolgend näher erläutert, die reich an Hydroxylverbindungen sind) enthält.

Unter dem hier verwendeten Ausdruck "höher siedende flüssige Aldehydkondensationsprodukte" ist eine komplexe Mischung aus hochsiedenden flüssigen Produkten zu verstehen, die bei den Kondensationsreaktionen des C_3-C_6 -Alkanalprodukts des erfindungsgemäßen Verfahrens entstehen, wie durch die weiter unten folgenden Reaktionsgleichungen, bei denen n-Butyraldehyd als Modellverbindung verwendet wird, erläutert werden. Solche Kondensationsprodukte können vorher hergestellt werden oder sie können in situ in dem Oxoverfahren gebildet werden. Die Rhodiumkomplexverbindung ist in diesen verhältnismäßig hochsiedenden flüssigen Aldehydkondensationsprodukten löslich und weist eine hohe Katalysatorlebensdauer (-gebrauchsdauer)

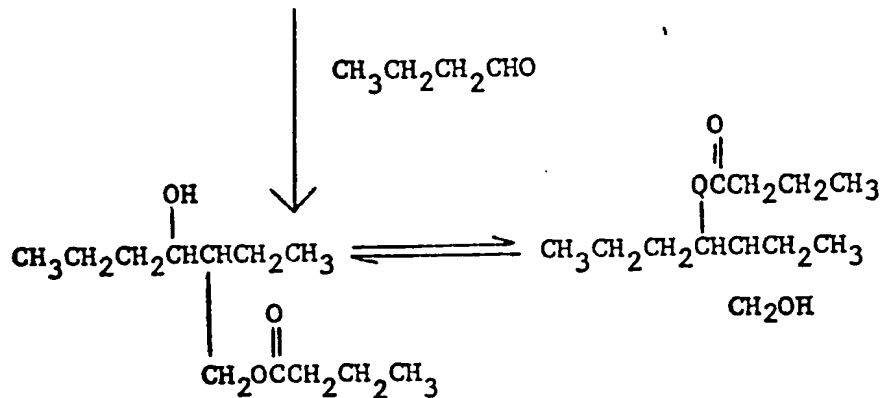
bei der kontinuierlichen Hydroformylierung über längere Zeiträume hinweg auf.

Zu Beginn kann die Hydroformylierungsreaktion in Abwesenheit oder in Gegenwart von geringen Mengen höhersiedender flüssiger Aldehydkondensationsprodukte als Lösungsmittel für den Rhodiumkomplex durchgeführt werden oder die Reaktion kann mit bis zu etwa 70 Gew.-%, sogar bis zu etwa 90 Gew.-% und mehr, dieser Kondensationsprodukte, bezogen auf das Gewicht des Flüssigkeitskörpers, durchgeführt werden. Eine geringe Menge der höhersiedenden flüssigen Aldehydkondensationsprodukte kann eine solche bis herunter zu 5 Gew.-%, vorzugsweise eine solche von mehr als 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Flüssigkeitskörpers, sein.

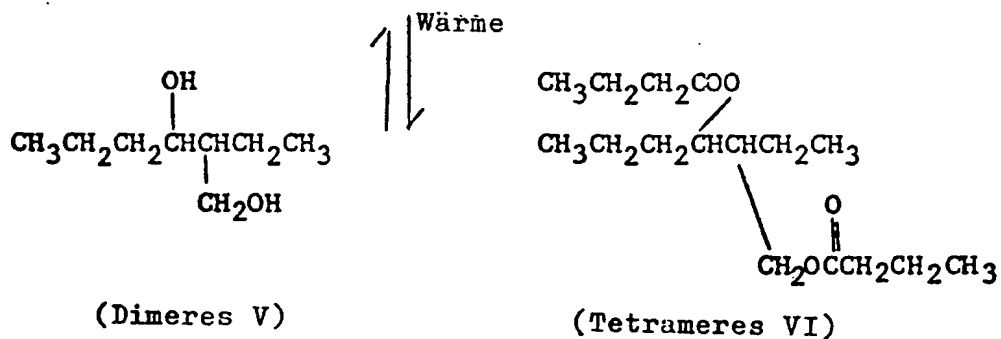
Bei der Hydroformylierung von beispielsweise Propylen können zwei Produkte entstehen, nämlich normaler Butyraldehyd (n-Butyraldehyd) und Isobutyraldehyd. Da der n-Butyraldehyd das kommerziell interessantere Produkt ist, sind hohe Verhältnisse von n-/iso-Butyraldehyd erwünscht. Da die Aldehydprodukte jedoch selbst reaktionsfähige Verbindungen sind, unterliegen sie langsam Kondensationsreaktionen, selbst in Abwesenheit von Katalysatoren und bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen, wobei hochsiedende flüssige Kondensationsprodukte entstehen. Ein Teil des Aldehydprodukts nimmt deshalb an verschiedenen Reaktionen teil, die durch die folgenden Gleichungen an Hand von n-Butyraldehyd dargestellt werden können:

$$2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{OH}}{\underset{\text{CHO}}{\text{CH}}}\text{CH}_2\text{CH}_3 \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_2}{\text{C}}}\text{CHO}$$

substituiertes Acrolein(II)

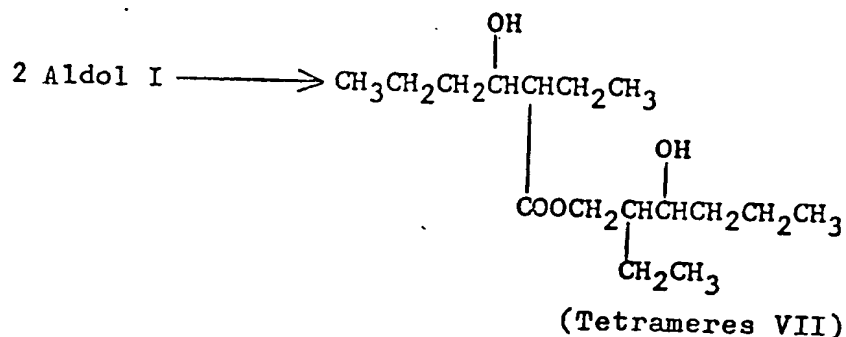


(Trimeres IV)



2715685

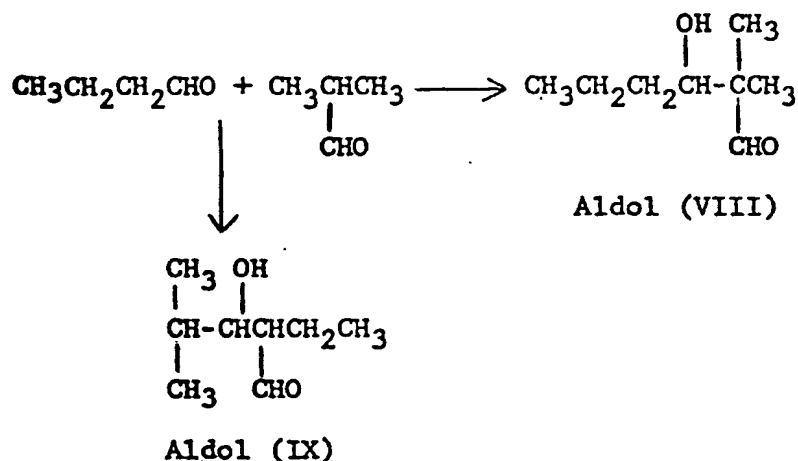
Außerdem kann das Aldol I die folgende Reaktion eingehen:



Die in den vorstehend angegebenen Gleichungen in Klammern angegebenen Namen Aldol I, substituiertes Acrolein II, Trimeres III, Trimeres IV, Dimeres V, Tetrameres VI und Tetrameres VII stellen nur bequeme Abkürzungen dar. Das Aldol I wird gebildet durch eine Aldolkondensation; das Trimere III und das Tetramere VII werden gebildet durch Tischenko-Reaktionen; das Trimere IV wird gebildet durch eine Umesterungsreaktion; das Dimere V und das Tetramere VI werden gebildet durch eine Dismutationsreaktion. Die hauptsächlichen Kondensationsprodukte sind das Trimere III, das Trimere IV und das Tetramere VII, wobei die anderen Produkte in geringeren Mengen vorhanden sind. Diese Kondensationsprodukte enthalten deshalb beträchtliche Mengen an Hydroxylverbindungen, wie beispielsweise die Trimeren III und IV und das Tetramere VII zeigen.

Ähnliche Kondensationsprodukte werden gebildet durch Selbstkondensation von Isobutyraldehyd und eine weitere Klasse von Verbindungen wird gebildet durch Kondensation von 1 Mol n-Butyraldehyd mit 1 Mol Isobutyraldehyd. Da ein Molekül n-Butyraldehyd durch Umsetzung mit einem Molekül Isobutyraldehyd auf zwei verschiedene Arten aldolisieren kann unter Bildung von

zwei verschiedenen Aldolen VIII und IX, können insgesamt vier mögliche Aldole gebildet werden durch Kondensationsreaktionen eines Gemisches von n-/iso-Butyraldehyden.



Das Aldol I kann mit Isobutyraldehyd weiter kondensieren unter Bildung eines trimeren Isomeren, wobei das Trimere III und die Aldole VIII und IX und das entsprechende Aldol X, das durch Selbstkondensation von zwei Molekülen Isobutyraldehyd entstehen kann, mit n- oder Isobutyraldehyd weitere Reaktionen eingehen können unter Bildung der entsprechenden isomeren Trimeren. Diese Trimeren können analog zu dem Trimeren III weiter reagieren, so daß ein komplexes Gemisch von Kondensationsprodukten gebildet wird.

Es ist höchst vorteilhaft, das substituierte Acrolein und seine Isomeren bei niedrigen Konzentrationen, z.B. unterhalb etwa 5 Gew.-%, zu halten. Das substituierte Acrolein II, insbesondere das 2-Äthyl-3-propylacrolein ("EPA"), wird in situ zusammen mit anderen Kondensationsprodukten gebildet und es wurde gefunden, daß es die Katalysatoraktivität hemmt. Der Effekt des EPA oder ähnlicher Produkte besteht darin,

die Hydroformylierungsraten bzw. -geschwindigkeiten in einem solchen Ausmaße zu vermindern, daß jedes Verfahren, bei dem das EPA in größeren Mengen als etwa 5 Gew.-%, ja sogar von mehr als etwa 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Flüssigkeitskörpers, vorhanden ist, wirtschaftlich nachteilig ist.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die höhersiedenden flüssigen Kondensationsprodukte, die als Lösungsmittel verwendet werden sollen, vorher hergestellt, bevor sie in die Reaktionszone eingeführt werden und das Verfahren gestartet wird. Es ist auch möglich, beispielsweise Aldol I beim Start des Verfahrens zuzugeben und die anderen Produkte sich bei fortschreitender Reaktion anreichern zu lassen.

In bestimmten Fällen kann es auch zweckmäßig sein, geringere Mengen eines organischen Colösungsmittels, das normalerweise flüssig und während des Hydroformylierungsverfahrens inert ist, wie z.B. Toluol oder Cyclohexanon, insbesondere beim Start des Verfahrens, zu verwenden. Sie können in der flüssigen Phase in der Reaktionszone bei fortschreitender Reaktion durch die höhersiedenden flüssigen Aldehydkondensationsprodukte ersetzt werden.

Der Flüssigkeitskörper enthält neben dem Katalysator und irgendwelchem zugesetztem Verdünnungsmittel, wie z.B. Triphenylphosphin als freiem Liganden, einen Aldehyd oder ein Aldehydgemisch und die Aldole, Trimeren, Diester und dgl., die davon abgeleitet sind.

Der relative Mengenanteil jedes Produkts in der Lösung wird gesteuert durch die Gasmenge, die durch die Lösung geleitet wird. Durch Erhöhung dieser Menge kann die Gleichgewichtsal-

dehydkonzentration verringert und die Rate bzw. Geschwindigkeit der Entfernung des Nebenprodukts aus der Lösung erhöht werden. Zu den Nebenprodukten gehören die höher siedenden flüssigen Aldehydkondensationsprodukte. Die verringerte Aldehydkonzentration führt zu einer Herabsetzung der Rate bzw. Geschwindigkeit der Bildung der Nebenprodukte.

Der Doppeleffekt der erhöhten Entfernrungsrate und der verminderten Bildungsrate führt dazu, daß das Massengleichgewicht in den Nebenprodukten in dem Reaktor sehr empfindlich ist gegenüber der durch den Flüssigkeitskörper hindurchgeleiteten Gasmenge. Der Gascyclus umfaßt in der Regel die Ergänzungsmengen an Wasserstoff, Kohlenmonoxid und α -Olefin. Der bedeutsamste Faktor ist jedoch die Menge des in den Flüssigkeitskörper im Kreislauf zurückgeführten Gases, da diese den Reaktionsgrad und die Menge des gebildeten Produkts sowie die Menge des entfernten Nebenprodukts (als Folge davon) bestimmt.

Die Durchführung der Hydroformulierungsreaktion mit einer gegebenen Durchflußrate von Olefin und Synthesegas und mit einer niedrigen Gesamtmenge von Recyclisierungsgas von weniger als einer kritischen Schwellenwertsrte führt zu einer hohen Gleichgewichtsaldehydkonzentration in der Lösung und damit zu hohen Nebenproduktbildungsraten.

Die Rate (Geschwindigkeit) der Entfernung der Nebenprodukte in dem Gasphasenabstrom aus der Reaktionszone (Flüssigkeitskörper) unter diesen Bedingungen ist niedrig, weil die geringe Gasphasenabstromströmungsgeschwindigkeit aus der Reaktionszone nur zu einer verhältnismäßig niedrigen Mitnehmerrate der Nebenprodukte führt. Der Gesamteffekt ist eine Anreicherung der Nebenprodukte in dem Flüssigkeitskörper, der zu einer Erhöhung des Lösungsvolumens mit einem daraus folgenden Verlust an

2715685

Katalysatorproduktivität führt. Die Lösung muß daher gereinigt werden, wenn das Hydroformylierungsverfahren unter derart niedrigen Gasströmungsgeschwindigkeitsbedingungen betrieben wird, um die Nebenprodukte zu entfernen und um ein Massengleichgewicht innerhalb der Reaktionszone aufrechtzuhalten.

Wenn jedoch die Gasströmungsgeschwindigkeit durch die Reaktionszone erhöht wird durch Erhöhung der Gasrecyclisierungsrate, fällt der Aldehydgehalt der Lösung, die Nebenproduktbildungsrate nimmt ab und die Nebenproduktentfernungsrate in dem Gasphasenabstrom aus der Reaktionszone nimmt zu. Der Gesamteffekt dieser Änderung besteht darin, daß der Mengenanteil der mit dem Gasphasenabstrom aus der Reaktionszone entfernten Nebenprodukte erhöht wird. Die Erhöhung der Gasströmungsgeschwindigkeit durch die Reaktionszone führt ferner über eine weitere Erhöhung in der Gasrecyclisierungsrate zu einer Situation, in der die Nebenprodukte in dem Gasphasenabstrom aus der Reaktionszone mit der gleichen Rate bzw. Geschwindigkeit entfernt werden, mit der sie gebildet werden, wodurch ein Massengleichgewicht innerhalb der Reaktionszone erhalten wird. Dies ist die kritische Schwellenwerts-Gasrecyclisierungsrate, welche die in dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt angewendete minimale Gasrecyclisierungsrate darstellt. Wenn das Verfahren mit einer Gasrecyclisierungsrate betrieben wird, die höher ist als diese Schwellenwertsgasrecyclisierungsrate, nimmt das Volumen des Flüssigkeitskörpers in der Reaktionszone ab und bei Gasrecyclisierungsraten oberhalb dieses Schwellenwertes sollte ein Teil des rohen Aldehyd-Nebenprodukt-Gemisches aus der Produktabtrennungszone in die Reaktionszone zurückgeführt werden, um das Volumen der flüssigen Phase in der Reaktionszone konstant zu halten.

Die kritische Schwellenwerts-Gasrecyclisierungsströmungsgeschwindigkeit kann bei einem gegebenen Olefin und bei einer

709841/1018

gegebenen Synthesegas (Mischung aus CO und Wasserstoff)-Beschickungsrate experimentell ermittelt werden. Das Arbeiten bei Recyclisierungsraten unterhalb des kritischen Schwellenwertes führt zu einer Erhöhung des Volumens der flüssigen Phase mit dem Ablauf der Zeit. Bei Einhaltung der Schwellenwertsrates wird das Volumen konstant gehalten. Beim Arbeiten oberhalb der Schwellenwertsrates nimmt das Volumen ab. Die kritische Schwellenwert-Gasrecyclisierungsrate kann aus den Dampfdrücken des Aldehyds oder der Aldehyde und jedes der vorhandenen Nebenprodukte bei der Reaktionstemperatur errechnet werden.

Wenn das Verfahren bei einer Gasrecyclisierungsrate bei oder oberhalb der Schwellenwertsrates betrieben wird, werden die Nebenprodukte in den gasförmigen Dämpfen aus der Reaktionszone, welche den Flüssigkeitskörper enthält, mit der gleichen Geschwindigkeit oder mit einer höheren Geschwindigkeit entfernt als sie gebildet werden und sie reichern sich dadurch in der flüssigen Phase in der Reaktionszone nicht an. Unter diesen Umständen ist es nicht erforderlich, den den Katalysator enthaltenden Flüssigkeitskörper aus der Reaktionszone durchzublasen, um die Nebenprodukte zu entfernen. Dies hat den Vorteil, daß eine Entfernung des Katalysators aus der Reaktionszone vermieden wird mit Ausnahme nach längeren Zeitintervallen, wenn eine Erneuerung des Katalysators erforderlich ist, und dadurch wird die Chance für Verluste des teuren Katalysators durch unbeabsichtigtes Verspritzen oder Auslaufen verringert. Außerdem ist keine Hochtemperaturbehandlung der den Katalysator enthaltenden Spüllösung für die Nebenprodukter Entfernung erforderlich und dadurch wird die Lebensdauer des Katalysators verlängert. Die bis heute gemachten Erfahrungen zeigen, daß eine Katalysatorerneuerung jeglicher Art nicht erforderlich ist für einen Betriebszeitraum von mindestens 1 Jahr.

Die Verweildauer des Aldehyds in der Reaktionszone kann variieren von etwa einigen Minuten bis zu mehreren Stunden und es sei darauf hingewiesen, daß diese Variable bis zu einem gewissen Grade durch die Reaktionstemperatur, die Wahl des α -Olefins, des Katalysators und des Liganden, die Konzentration des Liganden, den Synthesegas-Gesamtdruck und den Partialdruck seiner Komponenten und andere Faktoren beeinflusst wird. In der Praxis wird die Reaktion für einen Zeitraum durchgeführt, der ausreicht, um die α -ständige oder endständige äthylenische Bindung des α -Olefins zu hydroformylieren.

Ein Nebenprodukt des Hydroformylierungsverfahrens ist das durch Hydrierung des α -Olefins gebildete Alkan. So wird beispielsweise bei der Hydroformylierung von Propylen als Nebenprodukt Propan gebildet. Vorzugsweise wird ein Spülgasstrom aus dem Gasrecyclisierungsstrom aus der Produktgewinnungszone entnommen, um Propan zu entfernen und seine Anreicherung innerhalb des Reaktionssystems zu verhindern. Dieser Spülgasstrom enthält neben dem unerwünschten Propan nicht-umgesetztes Propylen, eine gewisse Menge Inertgase, die in das Ausgangsmaterial eingeführt worden sind, und eine Mischung aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Der Spülgasstrom (purge stream) kann gewünschtenfalls konventionellen Gastrennverfahren, z.B. kryogenen Verfahren, unterworfen werden, um das Propylen zurückzugewinnen. In der Regel ist es jedoch unwirtschaftlich, dies zu tun und der Spülgasstrom wird in der Regel als Treibstoff verwendet. Das Recyclisierungsgas besteht hauptsächlich aus Wasserstoff und Propylen. Wenn jedoch das CO in der Reaktion nicht verbraucht wird, bildet das überschüssige CO ebenfalls einen Teil des Recyclisierungsgases. In der Regel enthält das Recyclisierungsgas auch beim Spülen vor der Recyclisierung Alkan.

Es sei darauf hingewiesen, daß das erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich über längere Zeiträume hinweg durchgeführt wer-

den kann, ohne daß der den Katalysator enthaltende Flüssigkeitskörper aus der Reaktionszone entfernt wird. Von Zeit zu Zeit muß jedoch der Rhodiumkatalysator regeneriert werden, wobei in diesem Falle ein Spülgasstrom durch ein normalerweise verschlossenes Ventil entnommen werden kann, wobei frischer Katalysator zugesetzt wird, um die Katalysatorkonzentration in dem Flüssigkeitskörper aufrechtzuerhalten, oder der entfernte Katalysator kann regeneriert werden. Nach der Entfernung aus dem Flüssigkeitskörper in einem Reaktor wird der Gasabstrom in eine Produkttrennzone eingeführt, in der die Mischung aus dem Aldehyd oder den Aldehyden und den Dimeren, Trimeren und anderen höher siedenden flüssigen Kondensationsprodukten unter Anwendung konventioneller Verfahren aufgearbeitet wird, beispielsweise durch Destillation, um den Aldehyd oder die Aldehyde zu entfernen und um, falls zweckmäßig, die Aldehyde voneinander zu trennen und die höher siedenden flüssigen Aldehydkondensationsprodukte zurückzugewinnen.

Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren als Ausgangsmaterial verwendete α -Olefin muß sorgfältig gereinigt werden, um die typischen potentiellen Oxo-Katalysator-Gifte daraus zu entfernen (vgl. Falbe, Seiten 18 bis 22 der oben genannten Literaturstelle). Das Kohlenmonoxid und der Wasserstoff, die für das Verfahren erforderlich sind, können durch partielle Oxydation eines geeigneten Kohlenwasserstoffausgangsmaterials, wie z.B. Naphtha, hergestellt werden und sie müssen ebenfalls sorgfältig gereinigt werden, um potentielle, den Katalysator vergiftende Verunreinigungen auszuschließen.

Die Erfindung wird nachfolgend unter Bezugnahme auf die beiliegende Zeichnung näher erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein. Die beiliegende Zeichnung zeigt ein schematisches Fließdiagramm einer geeigneten Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

In der beiliegenden Zeichnung ist ein Reaktor 1 aus rostfreiem Stahl mit einem oder mehreren Schaufelrädern 6 ausgestattet, die senkrecht daran befestigte Schaufeln aufweisen und durch eine Welle 7 mit einem geeigneten Motor (nicht dargestellt) angetrieben werden. Unterhalb des Schaufelrades 6 ist ein kreisförmiger rohrförmiger Sprinkler 5 zur Einführung des α -Olefins und des Synthesegases plus des Recyclisierungsgases angeordnet. Der Sprinkler 5 weist eine Vielzahl von Löchern auf, deren Größe ausreicht, um einen ausreichenden Gasstrom innerhalb des Flüssigkeitskörpers um das Schaufelrad 6 herum zu erzielen, um die gewünschte Menge der Reaktanten in dem Flüssigkeitskörper zu ergeben. Der Reaktor ist auch mit einem Wasserdampfmantel (nicht dargestellt), mit dessen Hilfe der Inhalt des Behälters beim Start auf die Reaktionstemperatur gebracht werden kann, und mit inneren Kühlschlangen (nicht dargestellt) ausgestattet.

Der gasförmige Produktabstrom aus dem Reaktor 1 wird durch die Leitung 10 in den Abscheider 11 abgezogen, in dem er durch ein Entfeuchtungspolster⁺ 11a geleitet wird, um einen Teil des Aldehyds und des Kondensationsprodukts zurückzuführen und ein potentiellcs Mitreißen des Katalysators zu verhindern. Der Reaktorausfluß wird durch die Leitung 13 in einen Kondensator 14 und dann durch die Leitung 15 in eine Falle 16 geleitet, in welcher das Aldehydprodukt und eventuelles Nebenprodukt aus den Abgasen (dem Ausfluß) herauskondensiert werden können. Der kondensierte Aldehyd und die kondensierten Nebenprodukte werden durch die Leitung 17 aus der Falle 16 entfernt. Die gasförmigen Materialien werden durch die Leitung 18 in den Abscheider 19 eingeleitet, der ein Entfeuchtungspolster enthält, und in die Recyclisierungsleitung 20 zurückgeführt. Die Recyclisierungsgase werden durch die Leitung 21 in die Leitung 8 abgezogen, aus der durch die Leitung 22 eine Probe entnommen wird, um den Gehalt an gesättigten Kohlen-

⁺(Entnebelungspolster)

wasserstoffen zu kontrollieren. Der restliche und größere Anteil der Gase kann durch die Leitung 8 in die Leitung 4 recycclisiert werden, in welche durch die Leitungen 2 und 3 Ergänzungs-Reaktantenbeschickungen eingeführt werden. Die kombinierte Gesamtmenge der Reaktanten wird in den Reaktor 1 eingeführt. Der Kompressor 26 unterstützt den Transport der Recyclisierungsgase.

Durch die Leitung 9 kann dem Reaktor 1 frische Katalysatorlösung zugesetzt werden. Der einzige Reaktor 1 kann natürlich auch durch eine Vielzahl von parallel angeordneten Reaktoren ersetzt werden.

Das rohe Aldehydprodukt aus der Leitung 17 kann durch konventionelle Destillation behandelt werden zur Abtrennung der verschiedenen Aldehyde und der Kondensationsprodukte. Ein Teil des Rohprodukts kann durch die Leitung 23 in den Reaktor 1 recycclisiert werden und er kann, wie durch die gestrichelte Linie 25 angedeutet, an einem Punkte oberhalb des Schaufelrades 6 eingeführt werden, um den Flüssigkeitsstand in dem Reaktor aufrechtzuerhalten, wenn dies erforderlich ist.

Die Erfindung wird durch das folgende Beispiel näher erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein.

Beispiel

Bei dem verwendeten Reaktor handelt es sich um ein zylindrisches Gefäß aus rostfreiem Stahl, wie es in der beiliegenden Zeichnung dargestellt ist, mit einem Innendurchmesser von 3,9 m (13 feet) und einer Höhe von 7,2 m (24 feet), das einen unmittelbar unterhalb des Schaufelrades angeordneten rohrförmigen Sprinkler mit einem Durchmesser von 1,2 m (4 feet) und einem Innendurchmesser von 20,3 cm (8 inches) aufweist.

Der Sprinkler weist eine Vielzahl von Löchern auf, welche die Einführung von Reaktanten erlauben.

Die bei Durchführung des in der beiliegenden Zeichnung dargestellten Verfahrens angewendeten Reaktionsbedingungen sind in den folgenden Tabellen I und II angegeben.

Tabelle I

Inhalt des Reaktors 1

| <u>Bezeichnung der Komponente</u> | <u>Menge</u> |
|--|--------------|
| Flüssigkeitsvolumen | 42 000 l |
| Rh, bestimmt als Metall* | 275 ppm |
| Triphenylphosphin | 7,5 Gew.-% |
| Gesamtbutyraldehyde | 35 " |
| Trimeres | 50 " |
| andere höhersiedende Kondensation- produkte | 7,5 " |

* Das Rhodium wird in Form von Hydridocarbonyltris-(triphenylphosphin)rhodium (I) zugegeben.

2715685

Tabelle II

| Bezeichnung der Komponente | Reaktorbeschickung | Reaktorabstrom | Recyclisierungsstrom | Propylenbeschickung | Synthesegasbeschickung |
|-------------------------------------|---------------------------|----------------|----------------------|---------------------|------------------------|
| Strom | 26,400 Kg/Std. | 26,400 Kg/Std. | 20,400 Kg/Std. | 3,900 Kg/Std. | 2,100 Kg/Std. |
| Isobutyraldehyd. | 0.3 Mol % | 1 Mol % | 0.4 Mol % | | |
| n- Butyraldehyd | 1.8 " | 8.8 " | 2.5 " | | |
| CO ₂ | 1.2 " | 1.2 " | 1.3 " | | 0,01 Mol % |
| Propan | 14.3 " | 14.6 " | 15.8 " | 10 Mol % | |
| Propylen | 20.5 " | 14.9 " | 14.9 " | 90 " | |
| CO | 9.9 " | 4.7 " | 6.1 " | | 45.5 " |
| Methan | 3.7 " | 3.9 " | 4.3 " | | 0,5 " |
| H ₂ | 48.3 " | 50.9 " | 54.7 " | | 54 " |
| lineare Reaktor- geschwindigkeit | 0,05 m (0.16 ft.)/Sek. | | | | |
| Reaktor- Temperatur , °C. | 95 | | | | |
| Leitung 13 Temp., °C. | | 92 | | | |
| " 15 Temp., °C. | | 40 | | | |
| " 8 Temp., °C. | | | 75 | | |
| " 21 Temp., °C. | | | 40 | | |
| " 15 & 17 Temp., °C. | | | 40 | | |

- 34 -
- 33 -

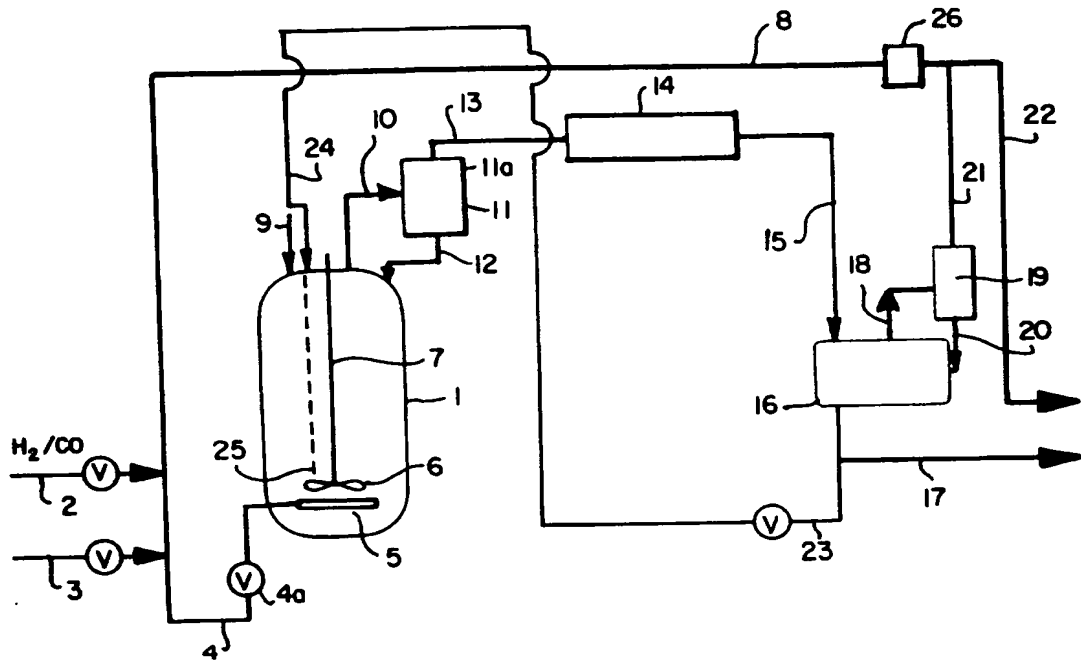
Die Zusammensetzung des Produkts aus der Leitung 17 ist wie folgt:

| Bezeichnung der Komponente | Gehalt in dem Rohprodukt |
|-------------------------------|--------------------------|
| Zusammensetzung (Gew.%) | |
| CO | 0.06 |
| H ₂ | 0.01 |
| C ₃ H ₆ | 4.82 |
| C ₃ H ₈ | 4.40 |
| CO ₂ | 0.39 |
| CH ₄ + | 0.08 |
| n- Butyraldehyd | 82.59 |
| iso-Butyraldehyd | 7.14 |
| Aldole | 0.01 |
| EPA | 0.16 |
| H ₂ O | 0.13 |
| Trimere | 0.20 |
| Diester | 0.01 |
| Diol | 0.01 |
| TFP | Spuren |

Im wesentlichen das gleiche Verfahren hat sich als höchst wirksames Verfahren zur Herstellung von Propionaldehyd aus Äthylen erwiesen.

2715685

Nummer: 27 15 685
 Int. Cl. 2: C 07 C 47/02
 Anmeldetag: 7. April 1977
 Offenlegungstag: 13. Oktober 1977



709841/1018